

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 02-030790  
 (43) Date of publication of application : 01.02.1990

(51) Int.CI.	C25D 5/18 C25D 5/20
(21) Application number : 63-177879	(71) Applicant : SEIKO INSTR INC
(22) Date of filing : 15.07.1988	(72) Inventor : WATANABE SHUNJI TAKASHIO HIROSHI

## (54) METHOD FOR ELECTRODEPOSITING ALLOY

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To enable the electrodeposition of an amorphous alloy coating film having satisfactory corrosion resistance by subjecting a plating bath contg. chlorides of an Fe family element and Cr, a complexing agent, a conductive salt and hypophosphite to pulse electrolysis or ultrasonic vibration.

**CONSTITUTION:** A plating bath contg. chlorides of one or more kinds of Fe family elements such as Fe, Co and Ni, Cr chloride, a complexing agent, a conductive salt and hypophosphite or further contg. a buffer is subjected to pulse electrolysis and/or ultrasonic vibration to electrodeposit an alloy. The desired duty cycle of the pulse electrolysis is 0.05 and the desired frequency of the ultrasonic vibration is about 20,000-50,000Hz. A diffusion layer is kept thin, the dispersion of ions is accelerated and the intrusion of org. matter from the complexing agent, the buffer, etc., into an electrodeposited alloy coating film is suppressed. The resulting amorphous Fe family element-Cr-P alloy film is nearly free from film defects and has satisfactory corrosion resistance.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

good A only

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-30790

⑬ Int.CI.  
B 41 M 5/26

識別記号

厅内整理番号  
L-7265-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 热転写記録媒体

⑯ 特願 昭62-187923

⑰ 出願 昭62(1987)7月28日

⑱ 発明者 川人 四郎 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社情報科学研究所内

⑲ 発明者 湊 雅則 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社情報科学研究所内

⑳ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉑ 代理人 弁理士 古谷 鑑

明 紙田

1. 発明の名称

熱転写記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基材上に熱溶融性インクを塗布してなる熱転写記録媒体において、熱溶融性インクがアルカリ土類金属フェネートを0.1～5重量%（対固形分）含有することを特徴とする熱転写記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は熱転写記録媒体に関し、特に、生産性に優れ、光学的反射速度の高い優れた転写像を与える熱転写記録媒体に関するものである。

〔従来の技術及び問題点〕

熱転写記録方法は、シート状の基材上に少なくとも一層の熱溶融性インク層を塗布してなる熱転写記録媒体を用い、この熱転写記録媒体をその熱溶融性インク層が記録紙に接するように重ね合わせ、熱転写記録媒体の基材側より加熱

ヘッドによりインク層を加熱溶融して記録紙上に転写像を得る記録方法である。

この方法によれば、使用する装置が低騒音で操作性、保守性に優れ、かつ普通紙を記録紙として使用可能であるため、近年広く用いられている。

従来の熱転写インクはワックスを主成分とするバインダーに着色剤を分散させたものであり、主に溶融分散で熱転写インクを基材上にホットメルト塗工して熱転写記録媒体を得ていた。

しかし、バインダーがワックスを主成分とする熱転写記録媒体の場合、a)印字がもろく堅牢性がない、b)印字がにじむなど印字の鮮明性が悪い、c)必要印字エネルギーが高いため印字の高速化が難しい、d)綴り返し印字ができない等の欠点があった。

このため、バインダーは徐々にポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、スチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂等の樹脂を主成分とするインクに替り、これによって上述のa)～d)のような欠

特開昭64-30790(2)

点のない、多様なニーズに対応できる熱転写記録媒体になってきている。

しかし、バインダーとして上記の如き樹脂を使用した場合、インクの溶融粘度が高いので従来のワックス系インクのようなホットメルト塗工は技術的に著しく困難である。

そこで、塗工液としてはトルエン、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン等の有機溶剤を使ってバインダー及び着色剤等の構成成分を溶解或いは分散させた溶剤系インクとならざるを得ない。

ところが、この溶剤系インクは、着色剤を分散させることが難しいため、分散時間が短いと、塗工して得た熱転写記録媒体による転写像は充分な反射濃度を示さない。この欠点は分散時間を長くすることによって解消するが、それでも充分なレベルとは言い難く、かつ、生産性の低下は免れ得ない。

このように、熱転写記録媒体の溶剤系インクにおける着色剤の分散性は、諸々の問題点を有

している。しかしながら、このような系に対し、着色剤の分散を容易にし、かつ、転写像の反射濃度を高め、印字品質及びその他、熱転写記録媒体としての品質を保証し得る技術はまだ知られていない。

(発明の目的)

本発明は上記の点に鑑みてなされたもので、製造工程における着色剤の分散性に優れ、保存時にブロッキングを起こさず、印字品質及び転写像の反射濃度に優れる熱転写記録媒体を得ることを目的とするものである。

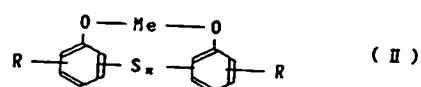
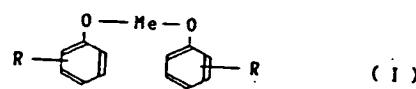
(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記目的を達成するために説明研究を重ねた結果、熱転写インクの着色剤分散剤としてアルカリ土類金属フェネートを固形分の0.1～5重量%含んだインクを用いることにより上記目的に合致した優れた熱転写記録媒体を得ることができることを見だし、本発明を完成させたものである。

即ち、本発明は、基材上に熱溶融性インクを

塗布してなる熱転写記録媒体において、熱溶融性インクがアルカリ土類金属フェネートを0.1～5重量%（対固形分）含有することを特徴とする熱転写記録媒体を提供するものである。

本発明でいうアルカリ土類金属フェネートとは、下記一般式（I）又は（II）



（上式中、Rは炭素数1～40のアルキル基を、xは1～2の数を、またMeはアルカリ土類金属をそれぞれ示している。）

で表されるアルキルフェノールのアルカリ土類金属塩のことである。

アルキルフェノールは具体的には例えばプロピレンの低重合などにより得られるオレフィンやアルコール、ワックスなどをフリーデルクラフツ型触媒によりベンゼンにアルキル化して合

成される。

アルカリ土類金属フェネートの一般的な合成法は、アルキルフェノール、元素硫黄、アルカリ土類金属水酸化物をメタノール、エタノール、エチレングリコールなどのアルコール類を溶媒として、室温から200℃で反応させる方法である。

一方、本発明でいうアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム等が例示できる。

又、本発明のアルカリ土類金属フェネートとしては、前記一般式（I）又は（II）で示したようなその中性塩（正塩）だけでなく、フェネートと過剉のアルカリ土類金属化合物とを水の存在下で加热することにより得られる塩基性フェネートや、炭酸ガスの存在下でフェネートをアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物と反応させて得られるいわゆる超塩基性フェネートも含まれる。

ただし、本発明のアルカリ土類金属フェネ-

トは、上記に例示したような製造法に制約されるものではない。

本発明の熱転写記録媒体において、アルカリ土類金属フェネートの含有量は、熱溶融性インクの固形分に対して0.1～5重量%であり、アルカリ土類金属フェネートの含有量が0.1重量%未満である場合には、着色剤の分散が充分でなく、熱転写記録媒体として所期の効果を發揮できない。又、含有量が5重量%より多くなると、別の好ましくない効果が現れる。とくに、熱転写記録媒体の保存に関して、アルカリ土類金属フェネートの含有量が10重量%以上になるとブロッキングが起き易くなる。

本発明の熱転写記録媒体の基材としては、コンデンサ紙、グラシン紙等の紙類、あるいはポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルム類が挙げられる。基材の厚みとしては約2～20μの範囲にあるのが望ましい。

また、スティッキングを防止するために、潤

滑保護層、及び熱溶融性インク層塗布面の反対面に耐熱性樹脂等からなる耐熱保護層を設けることができる。潤滑保護層としては、ワックスが主体として用いられる。

本発明の熱溶融性インク層は熱溶融性バインダー、及び着色剤を主要成分とし、上記のアルカリ土類金属フェネートを添加して構成される。熱溶融性バインダーとしては、例えば、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリビニルエステル、不飽和ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ケトン樹脂、テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、クマロン樹脂、ロジンエステル、ロジン変性樹脂、マレイン酸樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は単独でも、2種以上を配合してもよい。

熱溶融性バインダーの内、前記樹脂以外には例えば、バラフィンワックス、マイクロクリス

タリンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、モンタンワックス、みつろう、ラノリン、酸化バタフィンワックス、酸化マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレンワックス等のワックス類、ステアリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸ステアレート等の高級脂肪酸或いはその金属塩、そのエステル等の誘導体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、飽和ポリエステル等の樹脂等が用いられる。

本発明の熱溶融性インク層中に用いられる着色剤としては、従来より用いられているカーボンブラックを始めとする種々の有機系、無機系顔料が挙げられる。

その他、本発明の熱溶融性インク層中にシリコンオイルや植物油等の添加物を、必要に応じて添加し、塗工することも妨げない。

又、本発明の熱溶融性インクの塗工に関して

は、直接、樹脂、着色剤等を溶剤に溶解、分散させたインクを用いる場合だけでなく、熱溶融分散した樹脂系インクを溶剤に溶解して塗工する場合や、直接ホットメルト塗工をする場合においても、アルカリ土類金属フェネートを使用することにより、所期の効果を得ることが出来る。

#### 〔発明の効果〕

以上述べたような構成により、生産性に優れ、かつ、印字の反射率、保存時のブロッキング性等において優れた熱転写記録媒体を得ることができる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明を実施例に依って具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、例中の「部」は重量基準である。

#### 実施例1

軟化点90℃のポリエチレン樹脂(120℃での溶融粘度: 23000cps)を主体とした下記の組成比

## 特開昭64-30790(4)

からなる溶剤系の熱転写インクを調整する際、表1に示す種々の添加剤を入れてボールミルで15時間混練し、インク形成用塗布液を得た。

## &lt;熱転写インクの組成&gt;

成 分	配合量
ポリエステル樹脂	18 部
カルナバワックス	7.5部
カーボンブラック	4.5部
トルエン	35 部
メチルエチルケトン	18 部
イソプロピルアルコール	17 部
表1に示す添加剤	表1に示す量

比較試料中に配合した添加剤は、以下の理由により選んだ。

ダイマー酸系ポリアミド樹脂及びエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂は着色剤分散性に優れた樹脂として知られるものである。ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムは非水系界面活性剤であり分散効果が期待できる。

上記塗布液をワイヤーバー#4により、6  $\mu$  の

## (注)

## \*1 試料1：

硫化アルカリ土類金属フェネート、  
濃褐色粘稠液体、比重 0.98、  
元素分析値 Ca 4.5wt%、S 3.1wt%、  
アルカリ度 126

## \*2 試料2：

超堿基性硫化アルカリ土類金属フェネート、  
濃褐色粘稠液体、比重 1.08、  
元素分析値 Ca 9.3wt%、S 3.0wt%、  
100 °C の動粘度 90cSt

## \*3 ベレックスOTP：

花王製商品名、ジアルキルスルホコ  
ハク酸ナトリウム

## \*4 エバフレックスEV40X：

三井デュポンケミカル製商品名、  
エチレン-酢酸ビニル共重合体

## \*5 レオマイドS-2400：

花王製商品名、ダイマー酸系ポリア

ポリエレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布後、乾燥して、1.5 g/m<sup>2</sup>(dry)の熱溶融性インク層を有する熱転写記録媒体を得た。

この熱転写記録媒体を光学顕微鏡で観察し測定したカーボンブラックの最大粒径及びマクベス濃度計RD918型で測定した反射濃度(ODと略す)を表1に記す。

表 1

添 加 剂	添 加 量 (対固形分%)	カーボンブラ ック最大径 ( $\mu$ )	OD
(本発明品)			
試 料 1 **	1.0	10	1.53
試 料 2 **	1.0	8	1.54
(比較品)			
ベレックスOTP **	1.0	30	1.30
エバフレックスEV40X **	1.5	30	1.30
レオマイドS-2400**	5	25	1.30
-	10	30	1.25
ブランク	-	25	1.30

## ミド樹脂

## 実施例2

添加剤として実施例1で使用した試料2を用い、実施例1と同様のインク組成比からなる溶剤系の熱転写インクを調整する際、試料2の量を表2に示す如く種々変えてサンドミルで混練し、インク層形成用塗布液を得た。

試料2を3%添加した際の各バス回数におけるカーボンブラックの最大粒径を測定し、その結果を第1図に示した。

又、試料2を添加しない塗布液についてもブランクとして同様に評価し、その結果を第1図に示した。

得られたインク層形成用塗布液の、B型粘度計により測定した粘度を表2に示す。

この塗布液を、予め通常の方法でバラフィンを乾燥膜厚1  $\mu$ となるように塗布した6  $\mu$ の膜厚のポリエレンテレフタレートフィルム上にワイヤバーで塗布し、乾燥膜厚が3.5  $\mu$ のインク層を設けて熱転写記録媒体を得た。

この熱転写記録媒体からサンプルを切りだし、アンリツ製ラベルプリンターK464E型を用いて熱転写紙(BEKK300秒)の上に印字を行い、印字品質を評価した。又、熱転写記録媒体を2枚重ね（インク層と基材背面を密着させる）、60℃の恒温器中で10g/cm<sup>2</sup>の圧力をかけ、15時間放置した後ブロッキングの程度を評価した。又、実施例1と同様の方法でOD及び最大粒径を測定した。

これらの結果を表2に示す。

表 2

	比較品	本発明品		比較品	ブランク
	1	1	2	2	
試料2の添加量 (付固型分 重量%)	10	3.0	1.0	0.05	0
サンドミル バス回数	3	3	3	3	4
B型粘度 (cps)	290	230	183	155	175
最大粒径 (μm)	6	6	8	15	15
OD	1.35	1.48	1.46	1.38	1.35
印字評価 <sup>a)</sup>	△	○	○	○	○
ブロッキング 試験 <sup>b)</sup>	×	○	○	○	○

注)

<sup>a)</sup>印字評価

- 良好
- △ 一部不良
- × 不良

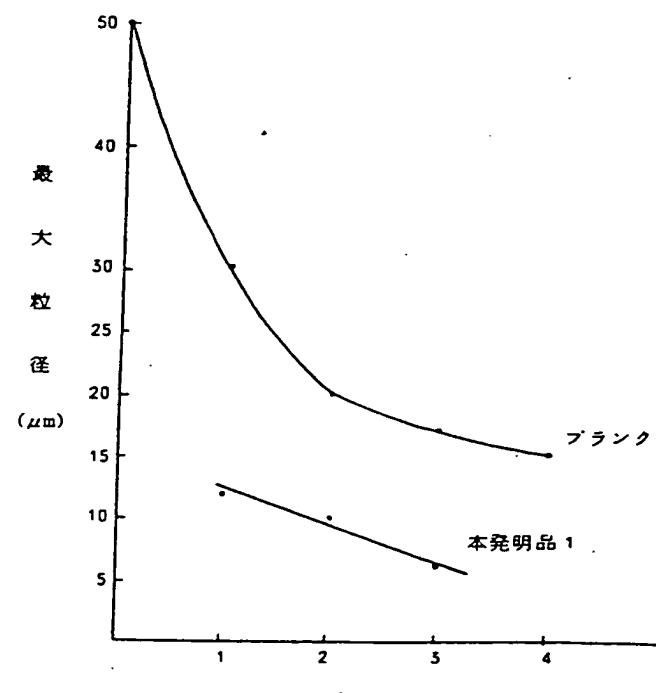
## \*2: ブロッキング試験

- 全くブロッキングしない。
- △ インク層の一郎が基材背面に取られる。
- × インク層の大半が基材背面に取られる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例2の本発明品1及びブランクのバス回数とカーボンブラックの最大粒径との関係を示すグラフである。

第 1 図



出願人代理人 古 谷 雄